

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: JP2000173999

Publication date: 2000-06-23

Inventor: NAKAMURA AKINOBU; YAMAMOTO KENICHI

Applicant: NIPPON ELECTRIC CO

Classification:

- International: H01L21/302; H01L21/304; H01L21/3065; H01L21/8242; H01L27/108; H01L21/02; H01L21/70; H01L27/108; (IPC1-7): H01L21/3065; H01L21/304; H01L21/8242; H01L27/108

- European:

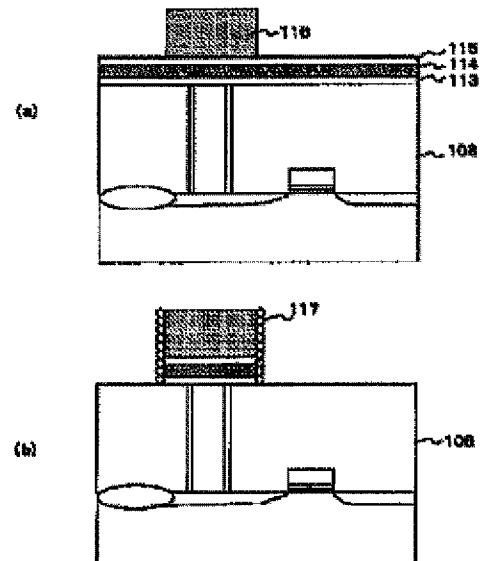
Application number: JP19980347550 19981207

Priority number(s): JP19980347550 19981207

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000173999

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a semiconductor device which effectively remove the etching residual liq. with avoiding dissolving a ferroelectric film and denaturing the surface. **SOLUTION:** The manufacturing method is such that a capacitor lower electrode layer 113, a ferroelectric film 114 and a capacitor upper electrode layer 115 are formed in this order, and a dry etching using a photo resist 116 and a patterning follow. Using an alkaline cleaning liq., etch residues 117 are removed. The cleaning liq. uses e.g. aqueous ammonia of pH 8 or more.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173999

(P2000-173999A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	N 5 F 0 0 4
21/304	6 4 7	21/304	6 4 7 Z 5 F 0 8 3
27/108		27/10	6 5 1
21/8242			

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-347550

(22) 出願日 平成10年12月7日 (1998.12.7)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 中村 彰信

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 山本 賢一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

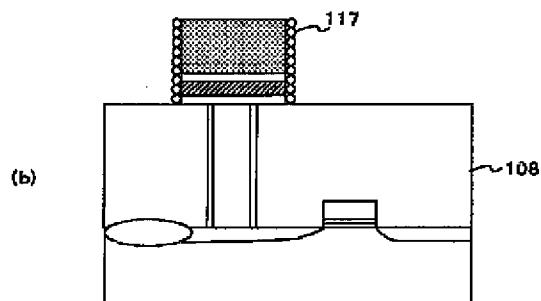
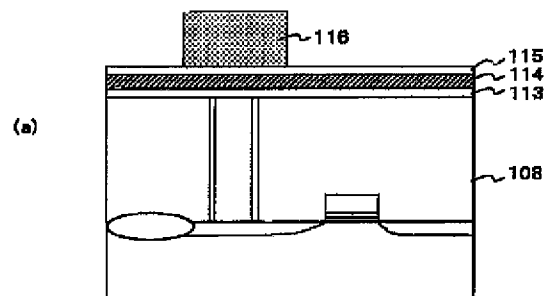
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強誘電体膜の溶解および表面の変質を防止しつつエッチング残渣を効果的に除去する方法を提供すること。

【解決手段】 容量下部電極層113、強誘電体膜114、および容量上部電極層115をこの順で成膜した後、フォトリソスト116を用いてドライエッチングし、パターニングする。次いでアルカリ性洗浄液を用いてエッチング残渣117を除去する。アルカリ性洗浄液としては、たとえばpH8以上のアンモニア水を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の上に強誘電体膜を形成する工程と、該強誘電体膜の上部にマスクを形成し、該マスクを用いて前記強誘電体膜をドライエッチングする工程と、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行う工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】 半導体基板の上に高融点金属膜および強誘電体膜を含む積層膜を形成する工程と、該積層膜の上部にマスクを形成し、該マスクを用いて前記積層膜をドライエッチングする工程と、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行う工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記アルカリ性洗浄液のpHが8以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記アルカリ性洗浄液のpHが9以上13以下であることを特徴とする請求項3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記アルカリ性洗浄液は、前記強誘電体膜の組成成分の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有することを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記アルカリ性洗浄液は、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ)エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有することを特徴とする請求項1乃至5いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記アルカリ性洗浄液は、アンモニア水であることを特徴とする請求項1乃至5いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記アルカリ性洗浄液は、電解カソード水を含む溶液であることを特徴とする請求項1乃至5いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 前記アルカリ性洗浄液が、キレート化剤を含むことを特徴とする請求項1乃至8いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】 前記キレート化剤は、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸、またはこれらの塩であることを特徴とする請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】 前記強誘電体膜は、ストロンチウム、チタン、バリウム、ジルコニウム、鉛、ビスマス、タンタルから選ばれる少なくとも一種を含む金属酸化物であることを特徴とする請求項1乃至10いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記強誘電体膜は、BST、PZT、PLZT、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、および Ta_2O_5 からなる

群から選ばれるいずれかの膜であることを特徴とする請求項1乃至11いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記高融点金属膜は、Pt、Ir、Ru、TiN、WN、 IrO_2 、および RuO_2 からなる群から選ばれる一または二以上の材料を含むことを特徴とする請求項2乃至12いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記洗浄を行う際、超音波を印加することを特徴とする請求項1乃至13いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 請求項1乃至14いずれかに記載の半導体装置の製造方法により製造された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体膜を備えた半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは強誘電体膜を容量絶縁膜とする容量素子を備えた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ナノレベルで膜厚や組成が制御された金属酸化物薄膜は、その広範囲な応用と産業上の要求から、多くの分野で活発に研究されている。例えば、今日の半導体産業では、電子デバイスの一層の高集積化が重要な技術目標となっており、従来のケイ素酸化物または窒素酸化物の代わりに強誘電体を容量絶縁膜として用いる技術が注目をあびている。さらに、従来にない低作動電圧かつ高速書き込み読み出し可能な不揮発性RAMの実用化を目指し、より高精度な薄膜の製造技術が求められている。一方、高精度な膜厚や組成の制御技術の開発が進められているかたわら、これらの強誘電体膜の製造プロセスにおいては、極めて高度な清浄性が要求されており、わずかな不純物の付着の影響や状態の変化によって特性が変化することが知られている。このようなナノレベルで膜厚や組成が制御された強誘電体膜に対し、高い清浄性を得るために高精度な洗浄技術の開発が必要である。

【0003】以下、強誘電体膜を容量絶縁膜とする容量素子を備えた半導体装置の従来の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

【0004】はじめに、公知の方法を用い、図4(a)のようにMOS型トランジスタをシリコン基板101上に形成する。まず熱酸化によりシリコン酸化膜102を形成する。ついでリンドーパポリシリコン103、WSi104をこの順で成膜した後、これらをパターニングしてゲート電極を形成する。次に、イオン注入により不純物拡散層105を形成してMOSFETを完成する。

【0005】次に図4(b)に示すように、層間絶縁膜としてボロンを含んだシリコン酸化膜(BPSG)108をCVD法により成膜した後、コンタクトホールをエ

ッチングにより開口し、ホール内にTi膜109、タングステン膜110をこの順で成膜する。以上によりタングステンプラグが形成される。

【0006】つづいて図4(c)のように、容量下部電極層113を形成した後、PZT膜114、容量上部電極層115をこの順で形成する。たとえば、容量下部電極層113はPt/TiN/Ti、容量上部電極層115は IrO_2/Ir の積層構造とする。PZT膜はCVD法等により形成する。

【0007】次に容量上部電極層115の上にフォトレジスト116を形成する(図5(a))。ついで、このフォトレジスト116をマスクとして、容量下部電極層113、PZT膜114、および容量上部電極層115をドライエッチングし、所定の形状とする(図5(b))。このときエッチング残渣117が、誘電体容量の側壁に付着する。このエッチング残渣117は、エッチングされたフォトレジスト材料や強誘電体膜材料およびエッチングガスと強誘電体膜材料との反応生成物などからなる。

【0008】ここでフォトレジスト116をレジスト剥離液を用いて除去すると、図6(a)のように、容量下部電極層113の側面に接触し、上方に伸びるエッチング残渣117が残存する。このエッチング残渣117を除去するための物理的・機械的方法による処理を行うと、上方に突出した部分のみが折れ、図6(b)のように容量素子の側面にエッチング残渣117が残存した状態となる。このような状態となると、下部電極と上部電極が電気的に接続され、容量素子としての機能が損なわれる。

【0009】このような問題を回避するため、洗浄によりエッチング残渣117を除去することも行われている。特開平10-12836号公報には、洗浄液として、塩酸、硝酸、フッ酸およびこれらの混合液や80℃以上の水、有機溶剤を用い、上記エッチング残渣を除去する方法が開示されている。この洗浄工程を加えたプロセスについて、図6、7を参照して説明する。

【0010】図6(b)は、エッチング残渣117が容量素子側壁に付着した状態を示す。この状態で、基板を塩酸と水の混合液や、フッ酸と硝酸の混合液に浸漬等することにより洗浄を行う。これにより、図7(a)のようにエッチング残渣117が溶解し、除去される。しかしながら、これらの洗浄液はPZT膜をも溶解させてしまうため、PZT膜の露出部から溶解が進行し、図のように膜減り部が発生することとなる。なお、ここではPZT膜を例に挙げたが、他の強誘電体膜の場合も同様の膜減りが発生する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、特開平10-12836号公報に開示された、洗浄液として酸を用いる方法は、強誘電体膜上に不純物として析出し

た反応生成物を溶解して除去するだけでなく、強誘電体膜自身を溶解させてしまうという問題があった。強誘電体膜は、その特性が組成や膜厚等に依存することから、洗浄の際、薬液によって材料自身が溶解すると、特性に悪影響を及ぼすことになる。また、洗浄により強誘電体膜の膜厚が変化すると、歩留まりが低下するという問題も生じる。したがって、強誘電体膜の特性を劣化させることなく洗浄を行うためには、薬液による膜の浸食を最小限に抑え、組成や表面の状態を変化させずに洗浄を行うことが必要である。

【0012】また、強誘電体材料は薬品に対する反応性が高いため、従来の酸を用いた洗浄方法では強誘電体膜表面に酸成分が吸着して表面状態が変化し、強誘電体膜等の特性が劣化することがあった。さらに、酸成分は強誘電体膜等の表面に残存しやすいという問題もある。残存した酸成分は半導体装置に悪影響を及ぼすため、このような弊害を避けることが望ましいが、この場合、純水等により十分にすすぎを行う必要があり、工程数の増加が避けられない。

【0013】また、特開平10-12836号公報には、80℃以上の温水や有機溶剤を洗浄液として使用する方法も開示されている。しかしながら、前述したように、近年における強誘電体膜の製造プロセスにおいては極めて高度な清浄性が要求されており、温水や有機溶剤を洗浄液として使用する方法ではかかる要求に充分に応えることはできなかった。

【0014】本願発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、強誘電体膜の溶解および表面の変質を防止しつつ、強誘電体膜材料とエッチングガスとの反応生成物等からなるエッチング残渣を効果的に除去する方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述したように、従来技術における酸洗浄によるエッチング残渣の除去は、エッチング残渣を溶解するという作用に基づくものである。しかし、エッチング残渣は、強誘電体膜材料等とエッチングガスとの反応生成物を主成分とするものであり、これを溶解することのできる洗浄液は、同時に強誘電体膜に対しても強い溶解性を示す。実際、塩酸と水の混合液や、フッ酸と硝酸の混合液は、PZT等のペロブスカイト系材料や Ta_2O_5 等、強誘電体膜として使用される金属酸化物に対して強い溶解性を示す。したがって強誘電体膜を含む半導体装置の洗浄は、エッチング残渣を溶解させる作用とは異なる別の作用に基づくものであることが望ましい。

【0016】ところで、強誘電体膜の洗浄とは異なるが、素子形成前のベアウエハの洗浄方法としてRCA洗浄が広く利用されている。この洗浄においては、パーティクルを除去する段階で、洗浄液としてAPM(アンモニア水と過酸化水素水の混合液)が一般的に用いられて

いる。この洗浄は、洗浄対象であるシリコンの表面近傍を溶解させ、付着粒子をリフトオフさせる作用により洗浄を行い、リフトオフされた付着粒子とシリコン基板の表面を同電荷に帯電させ、その結果両者の表面に形成される電気二重層の静電反発作用により再付着を防止するものである。アンモニアはシリコン基板を溶解するため、リフトオフ作用によりパーティクルを効果的に除去できるのである。この場合、アンモニアによるシリコンの溶解が進みすぎると基板表面の凹凸が激しくなるため、この弊害を避ける目的等のために過酸化水素水が併用されている。

【0017】しかしながらこの洗浄は、上述のように洗浄対象を洗浄液により溶解させリフトオフ作用を得ることが前提となっているため、強誘電体膜に付着したエッチング残渣を除去することに対して適用することは適切ではない。リフトオフ作用を得るためには、洗浄対象の一部を構成する強誘電体膜を溶解させなければならず、これでは強誘電体膜の膜減りを抑えつつエッチング残渣を除去するという本願発明の目的を達し得ないからである。

【0018】以上のように、強誘電体膜等に付着したエッチング残渣を除去するに際しては、強誘電体膜を溶解させてはならないという制約があるため、リフトオフ作用に基づくものでない洗浄方法を採用することが望ましく、ベアウエハのパーティクル除去とは異なる観点からの検討が必要となる。

【0019】さらに、強誘電体膜をドライエッチングした後に強誘電体膜の露出面等に付着するエッチング残渣は、レジスト材料やエッチングされた強誘電体膜や高融点金属の材料のほか、金属とエッチングガスとの反応生成物等、種々のものが混在してなるものである。除去対象が異なるため、この点からもベアウエハのパーティクル除去とは異なる作用による洗浄が必要となる。

【0020】本発明は、上述した点を踏まえなされたものである。

【0021】上記課題を解決する本発明によれば、半導体基板の上に強誘電体膜を形成する工程と、該強誘電体膜の上部にマスクを形成し、該マスクを用いて前記強誘電体膜をドライエッチングする工程と、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行う工程とを含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0022】また本発明によれば、半導体基板の上に高融点金属膜および強誘電体膜を含む積層膜を形成する工程と、該積層膜の上部にマスクを形成し、該マスクを用いて前記積層膜をドライエッチングする工程と、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行う工程とを含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0023】上述の半導体装置の製造方法によれば、強誘電体膜または強誘電体膜を含む積層膜をドライエッチングした後、アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行って

る。これにより、レジストや強誘電体膜、高融点金属膜に付着したエッチング残渣が効果的に除去される。

【0024】強誘電体膜は一般に金属酸化膜でありアルカリ性の液にはほとんど溶解しない。したがって強誘電体膜をアルカリ性洗浄液により洗浄してもリフトオフ効果はほとんど得られない。しかしながら、後述するように種々の洗浄液を用いて実験を行った結果、アルカリ性洗浄液が優れた粒子除去効果を示すことが明らかになった。このことは、強誘電体膜に付着したエッチング残渣の除去においては、シリコン基板上のパーティクル除去とは異なり、静電反発による洗浄作用がより重要な役割を果たすことを示していると考えられる。アルカリ性洗浄液による強誘電体膜洗浄のメカニズムについては必ずしも明確ではないが、アルカリ性洗浄液がエッチング残渣、強誘電体膜等に作用し、エッチング残渣の強誘電体膜等に対する付着力やエッチング残渣同士の付着力を有効に低下させ、これにより顕著な洗浄効果が発現するものと推察される。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明は強誘電体膜の露出面に付着したエッチング残渣の洗浄に特徴を有するものである。したがって本発明における半導体装置とは、ドライエッチングによりパターンニングされた強誘電体膜を含むものであれば特に制限がない。具体的には容量素子等が挙げられる。容量素子においては、強誘電体膜の組成ずれや表面の変成の防止に対する要求水準が高く、本発明の効果がより顕著に発揮される。また、本発明は強誘電体膜に付着したエッチング残渣の洗浄に特徴を有するものであるから、半導体基板の種類は特に限定されず、シリコン基板の他、SOI基板やIII-V族半導体材料からなる基板等を用いることもできる。

【0026】本発明における強誘電体膜は、たとえば容量素子の容量絶縁膜として用いられる。強誘電体とは、自発分極を有し、それが電界により反転できる性質を持つ材料をいう。代表的にはペロブスカイト構造を有する金属酸化物を挙げることができる。

【0027】本発明における強誘電体膜とは、たとえば比誘電率10以上の金属酸化膜をいう。このうち、ストロンチウム、チタン、バリウム、ジルコニウム、鉛、ビスマス、タンタルから選ばれる少なくとも一種を含む酸化物であることが好ましい。具体的には、BST ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$)、PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)、PLZT ($\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などのペロブスカイト系材料からなる膜であることが好ましい(ここで上記化合物いずれについても、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ である。)。また、 Ta_2O_5 などを用いることもできる。このような材料を選択した場合、本発明の効果はより顕著に発揮される。すなわち、これらの材料を容量素子に適用した場合、大きな蓄積容量が得られる一方で、強誘電体膜の膜減り・特性劣化を

抑えつつエッチング残渣を除去することが困難であるという課題を有していた。本発明の方法では、かかる課題が解決されるので、上記材料の優れた特性を十分に活かすことができる。

【0028】本発明において強誘電体膜の成膜方法は特に限定されない。たとえばPZT膜の場合、ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法等の公知の方法により成膜することができる。

【0029】本発明において、高融点金属膜および強誘電体膜を含む積層膜を形成後、これらをドライエッチングし、その後アルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行うこともできる。このとき、エッチング残渣として、上記高融点金属膜材料およびその化合物等が含まれることとなるが、この場合においてもアルカリ性洗浄液により充分な除去効果が得られる。ここで高融点金属膜とは、たとえば容量素子の下部電極、上部電極として用いられる膜をいう。容量素子の電極として用いる場合、高融点金属膜材料は容量絶縁膜の材料に応じて適宜選択することが望ましい。

【0030】高融点金属膜としては種々の材料が用いられるが、Pt、Ir、Ru、TiN、WN、 IrO_2 、および RuO_2 からなる群から選ばれる一または二以上の材料を含むものであることが好ましい。化学的安定性、耐熱性、導電性に優れ、容量素子の電極材料として好適な特性を有しているからである。

【0031】本発明において、強誘電体膜あるいは積層膜の上部にマスクを形成しているが、強誘電体膜とマスクとの間には、高融点金属等の他の膜を形成してもよい。また、マスク材料は特に限定されず、フォトレジストの他、 SiO_2 、Ta、Ti、SiN、W等を含むマスクを用いてもよい。

【0032】本発明におけるアルカリ性洗浄液は、アルカリ性であることに起因する静電反発作用によりエッチング残渣を除去するものである。したがってアルカリ性の液であれば、洗浄成分の種類等にかかわらずエッチング残渣を除去することができる。

【0033】本発明におけるアルカリ性洗浄液はアルカリ性ののであればよいが、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることにより、強誘電体膜の膜減りを防止しつつエッチング残渣をより一層効果的に除去することができる。また、pHを13以下、より好ましくは12以下とすることにより、半導体基板上に形成されたシリコン酸化膜表面等の溶解や表面の荒れを抑えることができる。

【0034】本発明におけるアルカリ性洗浄液は、強誘電体膜の組成成分の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有することが好ましく、負の酸化還元電位を有することがより好ましい。強誘電体膜の組成成分の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有するものは、強誘電体膜の表面近傍に存在する酸化状態の不完全な組成成分を

酸化する作用を有するため、強誘電体膜表面を変質させ、その特性を劣化させることがある。たとえばAPM（アンモニア過酸化水素水）の酸化還元電位は、正の値であって強誘電体膜として使用される金属酸化物の酸化還元電位よりも高い値を示す。このため強誘電体膜の表面を変質し特性を損なうことがある。

【0035】上記と同様の理由により、本発明におけるアルカリ性洗浄液は、酸化剤や還元剤を含まないことが好ましい。特に、強誘電体膜に対して酸化剤としても還元剤としても作用しうる過酸化水素を併用すると、過酸化水素が強誘電体膜と反応し自己分解を生じるほか、強誘電体膜に含まれる特定の元素（たとえばTi等）と鉛体を形成し表面の組成ずれを起こすため、併用を避けることが好ましい。

【0036】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、たとえば、アンモニア水、アミン類、アンモニウム塩などを含む洗浄液が用いられる。これらのうち、いずれを選択した場合でもアルカリ性であることに起因する静電反発作用が得られ、エッチング残渣を除去することができる。しかしながら、上記のうち特定の種類のものを選択することにより、さらに多くの利点を得ることができる。たとえば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、および水酸化トリメチル（2-ヒドロキシ）エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有することが好ましい。このような成分を含有する洗浄液を用いれば、強誘電体膜の膜減りを防止しつつエッチング残渣をより一層効果的に除去することができる。また洗浄液の残存も少なく、強誘電体膜に吸着して特性に悪影響を与えることが少ない。また洗浄後のすすぎ工程を簡略化できるという利点も得られる。このうちアンモニア水が特に好ましい。洗浄液の残存を特に低減することができ、洗浄後のすすぎ工程を著しく簡略化できる。また洗浄液の濃度等の管理が容易であり、洗浄液組成の変動による処理のばらつきを低減できる。

【0037】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、電解カソード水を含む溶液を用いることもできる。電解カソード水とは、たとえば純水やアンモニウムイオンを含む水を電気分解した際に、陰極側に生成される液のことをいう。電解カソード水は陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、強誘電体膜表面の変質をもたらすことなく強誘電体膜やエッチング残渣の表面電位とともに負に帯電することができる。これによりエッチング残渣を効果的に除去することができる。

【0038】また電解カソード水は、アンモニア水等と比較してシリコン酸化膜等に対するエッチング作用が小さいため、シリコン酸化膜の溶解や表面の変性を極力避ける必要がある場合は、電解カソード水を使用することが望ましい。たとえば容量素子の製造工程においては、強誘電体膜やこれを挟む電極の形成後の洗浄において、

図2(b)に示すようにシリコン酸化膜108(層間絶縁膜)が露出した状態で洗浄が行われることが多い。このシリコン酸化膜108の溶解等を特に抑えたい場合には、電解カソード水を使用することが望ましい。DRAM等の製造においては、層間絶縁膜としてSOG(Spin On Glass)膜やHSQ(Hydrogen Silsesquioxane)膜等の低誘電率膜がしばしば利用される。このSOG膜やHSQ膜は、誘電率が低いために配線間容量を低減できるという利点があるが、薬液に対する耐性が低いという問題を併せ持っている。このためSOG膜等を層間絶縁膜として用いた場合、洗浄液によりSOG膜等の表面がエッチングされたり表面が変成して誘電率が上昇する等の問題が生じることがある。したがってこのような場合は、電解カソード水を使用することが望ましい。

【0039】電解カソード水を得るための生成装置として二槽式電気分解方式の装置が一般的に使用される(1985年発行の電気化学便覧第4版のp.277等)。電解カソード水の原水、すなわち純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水は各電解槽に送られ、そこで直流電圧を印加することで電気分解される。陰極側から得られる電解カソード水は、陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、強誘電体膜やSOG膜等に悪影響を与えることなくエッチング残渣を効果的に除去することができる。

【0040】本発明におけるアルカリ性洗浄液として、キレート化剤を含むものを用いることができる。キレート化剤とは、金属や金属酸化物、特にエッチング残渣に対してキレート錯体を形成する能力を有する化合物をいう。具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサジアン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N',N',N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等の化合物、またはこれらの塩が挙げられる。塩を用いる場合は、半導体装置の特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。キレート化剤の含有率は、アルカリ性洗浄液に対して好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは10~1,000ppmとする。この濃度が薄すぎると充分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかる。このようなキレート化剤を用いれば、エッチング残渣の除去効果が高まるばかりでなく、いったん除去したエッチング残渣の再付着を

効果的に防止することができる。

【0041】本発明において洗浄を行う際、超音波を印加することが好ましい。このようにすることによって洗浄効果を一層高めることができる。この際、超音波の周波数は800kHz以上とすることが好ましい。800kHz未満であると、ウエハにダメージを与えることがあり、また、超音波による洗浄作用が十分に得られない場合がある。

【0042】本発明におけるアルカリ性洗浄液を用いた洗浄は、種々の洗浄方法を適用することができる。たとえば浸漬法、スプレー法、ロール塗布法、スピコート法または他の機械的方法によって行うことができる。

【0043】

【実施例】(実施例1)本実施例では、PZT膜にポリスチレンラテックスを付着させたものを用いてモデル実験を行った。純水やアンモニア水を洗浄液として用い、pHを種々の値に変えて洗浄し、その洗浄効果とPZT膜の膜減りの程度を評価した。

【0044】まず6インチシリコンウエハを複数枚用意し、それぞれの片面にゾルゲル法を用いて膜厚300nmのPZT膜を成膜した。このウエハを、ポリスチレンラテックスの分散液に浸漬した。ウエハ表面を乾燥させた後、表1に示す洗浄液1500mlに60分間浸漬し、洗浄を行った。洗浄液の温度は25℃とした。その後、純水を用いて十分にリンスした。

【0045】上記ウエハについて、洗浄前後の強誘電体膜の溶解量およびポリスチレンラテックスの除去程度について評価した。評価方法を以下に示す。

【0046】(強誘電体膜の溶解量)洗浄終了後の洗浄液について、ICP質量分析装置(SII社製SPQ6500)を用いてPb、Zr、およびTiの定量を行った。この結果をもとに、洗浄前の強誘電体膜に含まれる各元素の量をそれぞれ100%としてときの各元素の溶解量を算出した。各元素の溶解量の平均値を「PZT膜の溶解量」として、表1および図1に示した。

【0047】(ラテックス残存量)洗浄前後の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて外観観察を行った。以下の基準によりラテックス残存量を評価した。

- 5…残留が著しい
- 4…残留がやや著しい
- 3…若干残留する程度
- 2…わずかに残留する程度
- 1…残留ラテックスが認められない

【0048】

【表1】

実験 NO.	洗浄液 温度(°C)	洗浄液	pH	PZT膜の 溶解量(%)	ラテックス 残存量
1	25	純水	6.65	10.6	3
2	25	0.01mMアンモニア水	8.84	1.0	2
3	25	1mMアンモニア水	10.09	<0.1	1
4	25	1Mアンモニア水	11.62	<0.1	1

【0049】以上の結果から、PZT膜溶解量は洗浄液のpHに強く依存し、膜の溶解を抑えるためには洗浄液がアルカリ性であることが必要であり、特にpHが9以上の条件が好ましいことがわかった。また、上記範囲内ではpHが高い程ラテックスの洗浄効果が高くなることが明らかになった。

【0050】(実施例2) 洗浄液の温度を65℃とし、pH値を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、洗浄実験および評価を行った。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

実験 NO.	洗浄液 温度(°C)	洗浄液	pH	PZT膜の 溶解量(%)	ラテックス 残存量(%)
5	65	純水	6.07	23.5	3
6	65	0.01mMアンモニア水	8.44	7.8	2
7	65	1mMアンモニア水	9.01	<0.1	1
8	65	6mMアンモニア水	9.41	<0.1	1

【0052】以上の結果から、PZT膜溶解量は洗浄液のpHに強く依存し、膜の溶解を抑えるためには洗浄液がアルカリ性であることが必要であり、特にpHが9以上の条件が好ましいことがわかった。また、上記範囲内ではpHが高い程ラテックスの洗浄効果が高くなることが明らかになった。

【0053】(実施例3) 本実施例は、強誘電体膜を含む容量素子を備えた半導体装置の製造方法の一例を示すものである。本実施例について図1～3を参照して説明する。

【0054】まず図1(a)のようにMOS型トランジスタをシリコン基板101上に形成した。熱酸化によりシリコン基板101表面にゲート酸化膜となるシリコン酸化膜102を膜厚10nm程度形成した。次いでその上に、リンドーパポリシリコン103、WSi104を、それぞれ、CVD法により膜厚100nmとして成膜した。つづいてシリコン酸化膜102、リンドーパポリシリコン103およびWSi104をパターニングしてゲート電極を形成した。ゲート長は0.3μmとした。次に、イオン注入により不純物拡散層105を形成した。以上のようにして素子分離酸化膜107により分離された領域中にMOSFETを完成した(図1(a))。

【0055】次に図1(b)に示すようにコンタクトプラグを形成した。まず層間絶縁膜としてボロンを含んだシリコン酸化膜(BPSG)108をCVD法により成膜した後、CMP法により平坦化した。ついでコンタクトホールをエッチングにより開口した後、バリアメタル

としてTi膜109を成膜し、さらにその上にタングステン膜110を成膜した。これによりタングステンプラグを形成した。

【0056】次に図1(c)に示すように強誘電体容量を構成する層を形成した。まずTi膜及びTiN膜を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜を形成して容量下部電極層113を形成した。次にCVD法によりPZT膜114(膜厚100nm)を形成した。原料ガスとしては、ビスジビバロイルメタナート鉛、チタンイソボロボキシド、ジルコニウムブトキシドを用い、酸化剤としてNO₂を用いた。成膜時の基板温度は400℃とし、成膜時の真空容器内のガスの全圧は5×10⁻³Torrとした。つづいてIrO₂及びIrをスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層115を形成した。

【0057】次に図2(a)に示すように、容量上部電極層115の上にフォトレジスト116を形成した。レジスト材料としてはクレゾールノボラック系の樹脂を用いた。

【0058】ついで、このフォトレジスト116をマスクとして、容量下部電極層113、PZT膜114、および容量上部電極層115をドライエッチングし、所定の形状とした(図2(b))。このとき、フォトレジスト材料や強誘電体膜材料およびエッチングガスと強誘電体膜材料との反応生成物などからなるエッチング残渣117が、誘電体容量の側壁に付着する。

【0059】このエッチング残渣117を1mM、pH10のアンモニア水を洗浄液として用い洗浄した。洗浄

に際しては図8に示す装置を用いた。図に示す装置の洗浄槽124に上述のアンモニア水121を満たし、これにホルダー120に保持されたウエハを10分間浸漬した。洗浄液の温度は25℃とした。このとき、洗浄槽の下部に設置した超音波発振器123により、ウエハ122に周波数900kHzの超音波を印加した。以上の洗浄を行うことにより、図2(b)に示したエッチング残渣117が除去された(図3(a))。

【0060】つづいて、レジスト剥離液を用いてフォトレジスト116を剥離し、PZT容量を完成した。

【0061】本実施例では、容量下部電極、PZT膜、 IrO_2/Ir 容量上部電極を形成してから、ドライエッチング法によって容量をパターンニングする方法について述べたが、先に、容量下部電極をドライエッチングによってパターンニングした後、PZTの成膜を行い、ついで上部電極を形成し、上部電極をパターンニングしても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄くなり、より微細なパターンが形成できる。

【0062】(実施例4)図2(b)の後の洗浄を行う際の洗浄液として、実施例3で用いたアンモニア水(1mM、pH10)にキレート剤としてEDTAを500ppm(重量基準)添加したものをを用いたこと以外は実施例3と同様にして半導体装置を作製した。

【0063】(実施例5)図2(b)の後の洗浄を行う際の洗浄液を、アンモニア水に代えて水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ)エチルアンモニウム水溶液(pH9)を用いたこと以外は実施例3と同様にして半導体装置を作製した。

【0064】(実施例6)図2(b)の後の洗浄を行う際の洗浄液を、アンモニア水に代えて電気分解により得られた電解カソード水を用いたこと以外は実施例3と同様にして半導体装置を作製した。この電解カソード水

は、0.5重量%のアンモニア水を電気分解することによって得たものである。

【0065】(比較例1)図2(b)の後の洗浄を行う際の洗浄液を、アンモニア水に代えてpH3の希塩酸を用いたこと以外は実施例3と同様にして半導体装置を作製した。

【0066】(比較例2)図2(b)の後の洗浄を行う際の洗浄液を、アンモニア水に代えて純水(pH7.0)を用いたこと以外は実施例3と同様にして半導体装置を作製した。

【0067】実施例3～6および比較例1、2で得られた半導体装置について、エッチング残渣117の除去効果および強誘電体膜の膜減りの程度を評価した。評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により行った。結果を表3に示す。表3において、PZT膜の溶解量およびエッチング残渣残存量は以下の基準で評価した。

【0068】(PZT膜の溶解量)

- 5…膜減りが著しい
- 4…膜減りがやや著しい
- 3…膜減りが若干発生
- 2…膜減りがわずかに発生
- 1…膜減りが認められない

*評価「2」および「1」が許容範囲内と考えられる。(エッチング残渣の残存量)

【0069】

【表3】

NO.	洗浄液の種類	洗浄液 pH	PZT膜の 溶解量	エッチング 残渣残存量
実施例3	1mMアンモニア水	10	1	1
実施例4	1mMアンモニア水+EDTA	10	1	1
実施例5	水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ) エチルアンモニウム水溶液	9	1	1
実施例6	電解カソード水	8.5	2	1
比較例1	塩酸水溶液	3	5	1
比較例2	純水	7	4	4

【0070】上記比較例1の方法ではエッチング残渣117が除去されているものの強誘電体膜の膜減りが発生していた。比較例2の方法では、比較例1よりは少ないものの強誘電体膜の膜減りが認められた。またエッチング残渣117は充分に除去されていなかった。これに対し実施例3～6の方法によれば、強誘電体膜の膜減りを抑えつつエッチング残渣を充分に除去されていた。

【本発明の効果】本発明によれば、ドライエッチング後の洗浄をアルカリ性洗浄液を用いて行っているため、強誘電体膜の特性を劣化させずに効果的な洗浄を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図2】本発明の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図3】本発明の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図4】従来の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図5】従来の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図6】従来の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図7】従来の半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図8】本発明の半導体装置の製造方法に用いることのできる洗浄装置の概略図である。

【図9】洗浄液のpHとPZT膜の溶解量およびラテックス残量との関係を示す図である。

【符号の説明】

101 シリコン基板

102 シリコン酸化膜

103 リンドープポリシリコン

104 WSi

105 不純物拡散層

107 素子分離酸化膜

108 シリコン酸化膜(BPSG)

109 Ti膜

110 タングステン膜

113 容量下部電極層

114 PZT膜

115 容量上部電極層

116 フォトリソグ

117 エッチング残渣

120 ホルダー

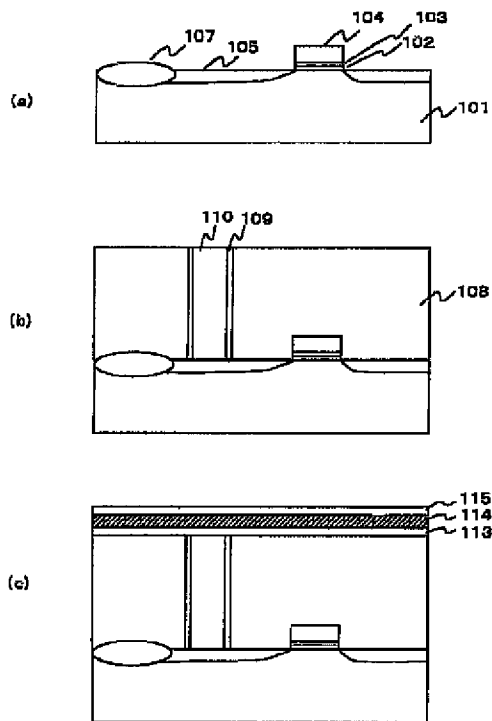
121 アンモニア水

122 ウエハ

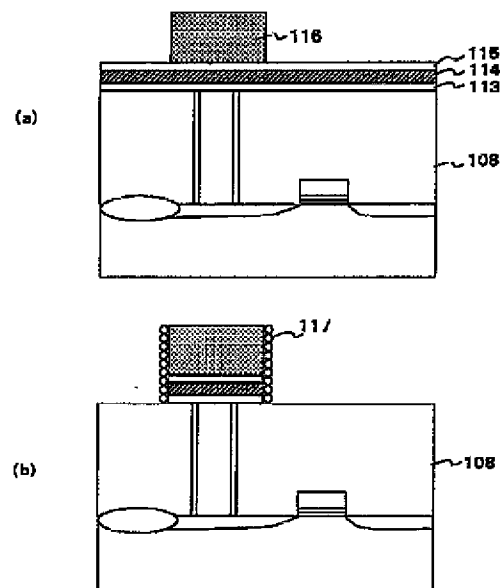
123 超音波発振器

124 洗浄槽

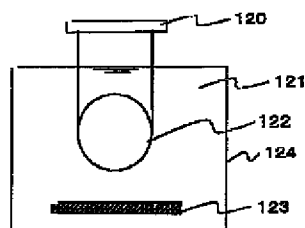
【図1】



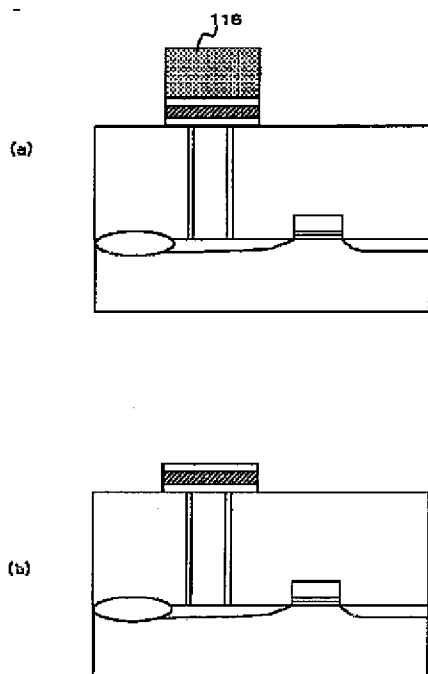
【図2】



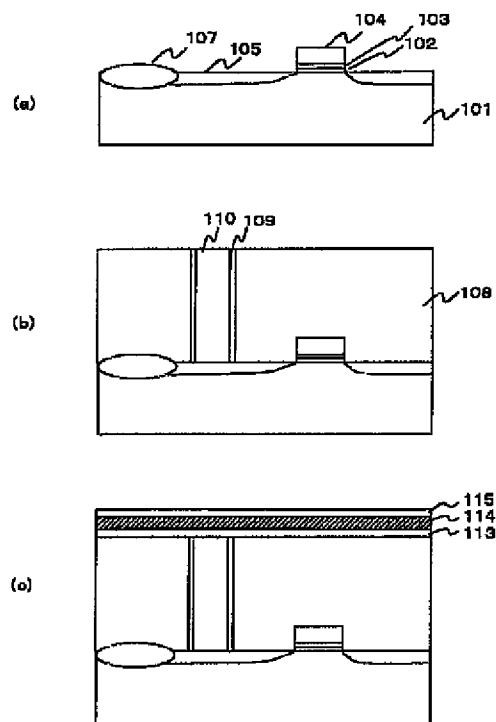
【図8】



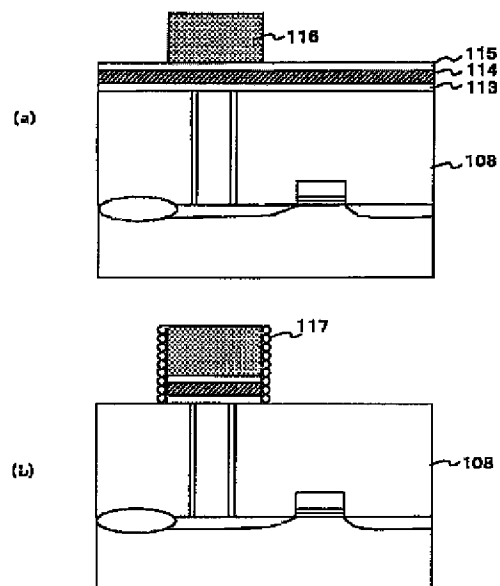
【図3】



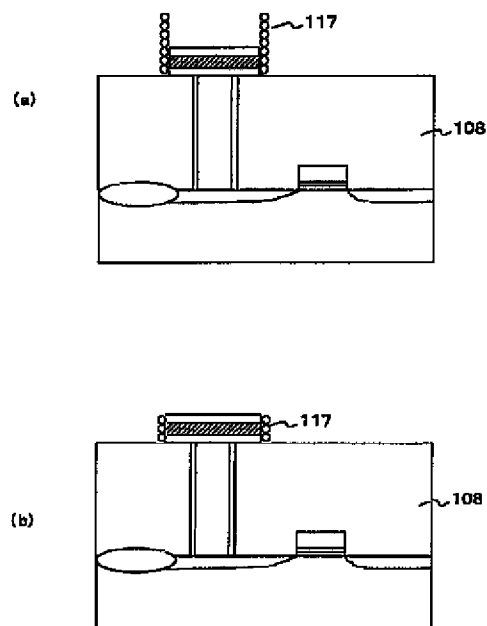
【図4】



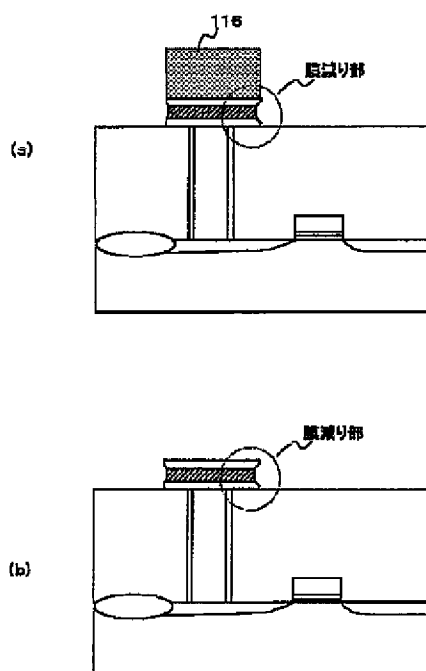
【図5】



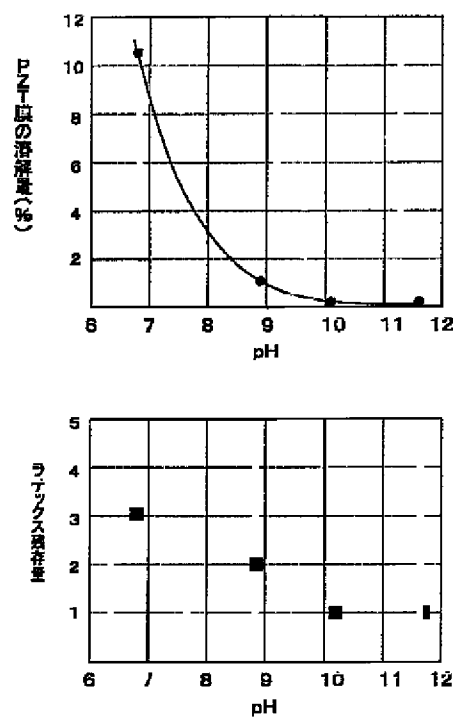
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F004 AA09 DB08 DB13
5F083 AD24 FR02 JA14 JA15 JA35
JA38 JA40 JA43 JA53 JA56
MA06 MA17 PR03 PR05 PR21
PR40